4/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

\*\*Image available\*\* 008749935 WPI Acc No: 1991-253949/199135

Dental moulding compsns. having good stability on heating - comprising thermoplastic material, polymerisation resin and radical initiator

Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG CO (MINN )

Inventor: KANGAS L S; OXMAN J D; UBEL F A; WILLIAMS T R; BRYAN T T; KANGAS

L; OXMAN J

Number of Countries: 022 Number of Patents: 027

| Number of Cour | ntries     | 3: 022 Nuii  | mer  | OI Tucciion | • -  |          |           |   |
|----------------|------------|--------------|------|-------------|------|----------|-----------|---|
| Patent Family  | :          | <b>5</b> -5- | 7~~  | licat No    | Kind | Date     | Week      |   |
| Patent No      | Kind       | Date         | App. | 90314283    | A    |          | 199135    | В |
| EP 443269      | Α          | 19910828     | E.P  | 90314203    |      |          | 199138    |   |
| WO 9112775     | Α          | 19910905     |      |             |      |          | 199138    |   |
| WO 9112776     | Α          | 19910905     |      |             |      |          | 199141    |   |
| AU 9169862     | Α          | 19910829     |      |             |      |          | 199143    |   |
| NO 9100693     | Α          | 19910826     |      |             |      |          | 199145    |   |
| CA 2034182     | Α          | 19910824     |      |             |      |          | 199147    |   |
| BR 9100262     | A          | 19911022     |      |             |      |          | 199147    |   |
| FI 9100393     | Α          | 19910824     |      | 0400507     | A    | 19910222 | 199237    |   |
| JP 4211602     | Α          | 19920803     |      | 9128607     | A    | 19910225 | 199250    |   |
| EP 516711      | <b>A</b> 1 | 19921209     |      | 91905092    | A    | 19910225 |           |   |
|                |            |              |      | 91US1245    | A    | 19910225 | 199250    |   |
| EP 516751      | A1         | 19921209     |      | 91905973    | A    | 19910225 |           |   |
|                |            |              |      | 91US1244    |      | 19910121 | 199320    |   |
| AU 635809      | В          | 19930401     |      | 9169862     | A    | 19910121 | 199328    |   |
| JP 5503459     | W          | 19930610     |      | 91506030    | A    | 19910225 | 1,7,5,2,0 |   |
|                |            |              |      | 91US1244    | A    | 19910225 | 199333    |   |
| JP 5504499     | W          | 19930715     |      | 91505251    | A    | 19910225 | 199333    |   |
| 01 000         |            |              |      | 91US1245    | A    |          | 199343    |   |
| EP 443269      | В1         | 19931027     |      | 90314283    | A    | 19901224 | 199349    |   |
| DE 69004245    | E          | 19931202     |      | 604245      | Α    | 19901224 | 199340    |   |
| рд оростата    |            |              |      | 90314283    | A    | 19901224 | 199415    |   |
| EP 516711      | В1         | 19940413     |      | 91905092    | Α    | 19910225 | 199410    |   |
| EF 310/11      |            |              |      | 91US1245    | Α    | 19910225 | 100421    |   |
| DE 69101702    | E          | 19940519     |      | 601702      | A    | 19910225 | 199421    |   |
| DE 03101/02    | _          |              | EP   | 91905092    | Α    | 19910225 |           |   |
|                |            |              | WO   | 91US1245    | A    | 19910225 | 100100    |   |
| ES 2052374     | Т3         | 19940701     |      | 91905092    | Α    | 19910225 | 199429    |   |
| ES 2060075     | T3         | 19941116     | EP   | 90314283    | Α    | 19901224 | 199501    |   |
| US 5403188     | A          | 19950404     | US   | 90484695    | Α    | 19900223 | 199519    |   |
| 02 2402100     |            |              | US   | 93137584    | Α    | 19931015 | 400505    |   |
| US 5415544     | А          | 19950516     | บร   | 90484695    | Α    | 19900223 | 199525    |   |
| 05 5415544     |            |              | WC   | 91US1245    | Α    | 19910225 |           |   |
|                |            |              | US   | 92916862    | Α    | 19920806 |           |   |
| EP 516751      | В1         | 19950705     | EI   | 91905973    | Α    | 19910225 | 199531    |   |
| Eb 210/21      |            |              | WC   | 91US1244    | Α    | 19910225 |           |   |
| DD (01110EE    | E          | 19950810     | DI   | € 611055    | Α    | 19910225 | 199537    |   |
| DE 69111055    | بر         | 1000000      |      | 91905973    | Α    | 19910225 |           |   |
|                |            |              |      | 91US1244    | Α    | 19910225 |           |   |
|                | 7          | 19970107     |      | S 90484695  | A    | 19900223 | 199708    | 3 |
| US 5591786     | Α          | 1997010,     |      | S 93137584  | A    | 19931015 |           |   |
|                |            |              |      | S 95388156  | A    | 19950213 |           |   |
|                |            |              |      | S 95444406  | Α    | 19950519 |           |   |
|                | 70         | 19970603     |      | S 90484695  | Α    | 19900223 | 199728    | 3 |
| US 5635545     | A          | 1991000      |      | S 93137584  | Α    |          |           |   |
|                |            |              |      | S 95388156  | Α    | 19950213 | 1         |   |
|                | -          | 1 1999032    |      | R 912940    | A    | 19910222 | 200043    | 3 |
| KR 175148      | В          | 1 1999032    | _ 1\ |             |      |          |           |   |
|                |            |              |      |             |      |          |           |   |

```
Priority Applications (No Type Date): US 90484695 A 19900223; US 93137584 A
  19931015; US 92916862 A 19920806; US 95388156 A 19950213; US 95444406 A
Cited Patents: EP 173085; EP 274319; EP 87329; FR 2534803; US 4569342; WO
  8302898; DE 3810907; EP 174713; JP 1268613; US 4659786; US 4867680;
  01Jnl.Ref; EP 96020; FR 2078675; FR 2374889; US 4227877
Patent Details:
                                     Filing Notes
                         Main IPC
Patent No Kind Lan Pg
EP 443269
   Designated States (Regional): CH DE ES FR GB IT LI NL SE
WO 9112775
   Designated States (National): JP US
   Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LU NL SE
WO 9112776
   Designated States (National): JP US
   Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LU NL SE
                    13 A61K-006/08
JP 4211602
            Α
                                     Based on patent WO 9112776
              A1 E 21 A61C-009/00
EP 516711
   Designated States (Regional): CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE
                                     Based on patent WO 9112775
             A1 E 20 A61C-009/00
EP 516751
   Designated States (Regional): CH DE FR GB LI
                                     Previous Publ. patent AU 9169862
                       C08L-101/00
AU 635809 B
                                     Based on patent WO 9112775
                    10 A61C-009/00
 JP 5503459
              W
                                     Based on patent WO 9112776
                    18 A61C-009/00
 JP 5504499
              W
             B1 E 22 A61K-006/10
 EP 443269
   Designated States (Regional): CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE
                                     Based on patent EP 443269
                       A61K-006/10
 DE 69004245 E
                                     Based on patent WO 9112776
              B1 E 9 A61C-009/00
 EP 516711
    Designated States (Regional): CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE
                                     Based on patent EP 516711
                       A61C-009/00
 DE 69101702
                                      Based on patent WO 9112776
                                     Based on patent EP 516711
                       A61C-009/00
               Т3
 ES 2052374
                                     Based on patent EP 443269
                       A61K-006/10
 ES 2060075
               Т3
                                      Cont of application US 90484695
                     12 A61C-005/08
               Α
 US 5403188
                                      CIP of application US 90484695
                     11 A61C-009/00
               Α
 US 5415544
                                      Based on patent WO 9112776
                                      Based on patent WO 9112775
               B1 E 12 A61C-009/00
 EP 516751
    Designated States (Regional): CH DE FR GB LI
                                      Based on patent EP 516751
                        A61C-009/00
 DE 69111055
                                      Based on patent WO 9112775
                                      Cont of application US 90484695
                     12 A61C-009/00
               Α
 US 5591786
                                      Cont of application US 93137584
                                      Div ex application US 95388156
                                      Cont of patent US 5403188
                                      Cont of application US 90484695
                     12 A61C-005/08
               Α
 US 5635545
                                       Cont of application US 93137584
                                       Cont of patent US 5403188
                        A61C-009/00
               В1
  KR 175148
  Abstract (Basic): EP 443269 A
          Moulding compsns. that are solid at 38 deg.C and have a melting or
      softening temp. that can be comforatably withstood by oral tissues,
      comprise a homogeneous mixt. of a thermoplastic material (I), a
      radical-polymerisable resin (II) and a radical initiator (III).
           USE/ADVANTAGE - The compsns. are useful for making dental
      impressions and models for mfr. of dentures, crowns, bridges etc. After
      polymerisation of (II), the compsns. retain their shape when heated.
      (21pp Dwg.No.1/3)
  Abstract (Equivalent): EP 516751 B
```

A scrim-lined thermoplastic dental impression tray (5,11,21), comprising a flat or curved shell (1a,13,23) of a thermoplastic material comprising a polymer selected from the group consisting of polyesters, polyurethanes, copolymers of ethylene-vinyl acetate, and homopolymers and copolymers of epsilon-caprolactone that is solid at 38deg.C and has a melting or softening point that comfortably can be withstood by oral tissues for example at some temperature between body temperature and about 75deg.C, the shell having on at least one of its major surfaces a firmly-adhered, exposed sheet (3a,15,31) of natural or synthetic woven or nonwoven fabric.

Dwg.1-4/4

EP 443269 B A moulding composition, comprising a thermoplastic material, the composition being solid at 38 deg. C and having a melting or softening point below 75 deg. C that confortably can be withstood by oral tissues, characterised in that the thermoplastic material is homogeneously blended with a free-radically polymerisable resin and a free-radical initiator, the composition having semi-thermoplasticity and hot custom memory after the resin is polymerised.

Dwg.0/3

EP 516711 B A method for preparing a dental model using a preloaded impression tray (5a), comprising the steps of: (a) heating a thermoplastic impression material (7) in the tray until the material melts or softens, the material being a solid at 38 deg. C and having: (i) a softening point that comfortably can be withstood by oral tissues, for example at some temperature between body temperature and about 75 deg.C, (ii) sufficient depth in the tray (5a) and fluidity when softened to conform accurately to adult dentition and the gingival margin, for example having a modified consistency disk test value that is greater than about 21, and (iii) sufficient flexibility when resolidified in the mouth to permit removal of the impression material from teeth without tearing or undesirable distortion; (b) pouring a modeling compound into the impression to form a dental model.

Dwg.1/2

Abstract (Equivalent): US 5635545 A

A dental crown or bridge, the crown or bridge being formed from a composition comprising a thermoplastic, free radically polymerisable material and a free-radical initiator, the composition being solid at 38 deg. C. and having a melting or softening point at a temperature less than 75 deg. C., the composition having semi-thermoplasticity and hot custom memory after the material is polymerised.

Dwg.0/3

US 5591786 A

A method for making an impression of dental tissue, comprising the steps of:

- (a) heating a moulding composition to a molten or softened state, the composition comprising a thermoplastic, free-radically polymerisable material, and a free-radical initiator, the composition being solid at 38deg. C and having a melting or softening point that comfortably can be withstood by oral tissues;
- (b) enveloping the tissue with the molten or softened moulding composition and in either order;
  - (c) cooling the composition so that it solidifies; and
- (d) causing or permitting the composition to undergo polymerisation, whereby a semi-thermoplastic dental tissue impression having hot custom memory is obtained.

Dwq.0/3

US 5415544 A

A dental model is prepd. using a preloaded impression tray, by (a)

heating a thermoplastic impression material which is solid at 38 deg. C, until it melts or softens; and (b) pouring a modelling cpd. into the impression to form prod..

Impression material has (i) a softening point that can comfortably be withstood by oral tissues; (ii) depth and fluidity in the tray when softened to conform accurately to adult dentition and the gingival margin; and (iii) flexibility when resolidified in the mouth to permit removal from teeth without tearing or distortion after an impression has been taken.

USE - In mfr. of dentures, crowns, bridges and other oral prostheses.

Dwq.1/2

US 5403188 A

Dental crown or bridge is formed from a homogeneous blend of thermoplastic material, a free-radically-polymerisable resin, and a free-radical initiator. Blend is solid at 38 deg.C having a m.pt. or softening point at less than 75 deg.C. Blend will retain its shape at elevated temp. to melt or soften the compsn. before resin is photopolymerised. Thermoplastic material comprises a polyester or polyurethane.

ADVANTAGE - Has semi-thermoplasticity and hot custom memory after resin is polymerised.

Dwg.0/3

Derwent Class: A23; A96; D21; P32

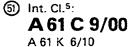
International Patent Class (Main): A61C-005/08; A61C-009/00; A61K-006/08; A61K-006/10; C08L-101/00

International Patent Class (Additional): A61C-005/00; A61C-005/10; A61K-006/083; A61K-006/087; A61K-006/09; C08F-002/48; C08F-299/00; C08L-053/00; C08L-057/00; C08L-067/00; C08L-067/04; C08L-075/04; C08L-087/00; C08L-057-00; C08L-101-00

?

#### BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**

### Übersetzung der europäischen Patentschrift





**DEUTSCHES** PATENTAMT @ EP 0516711 B1

□ DE 691 01 702 T 2

(21) Deutsches Aktenzeichen:

691 01 702.6

86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US91/01245

91 905 092.2

(86) Europäisches Aktenzeichen: (87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.:

WO 91/12776

86) PCT-Anmeldetag:

25. 2.91

(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung:

5. 9.91

Erstveröffentlichung durch das EPA:

9.12.92

Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:

13. 4.94

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 28. 7.94

(30) Unionspriorität: 23.02.90 US 484695

(73) Patentinhaber:

Minnesota Mining and Mfg. Co., Saint Paul, Minn., US

(74) Vertreter:

von Kreisler, A., Dipl.-Chem.; Selting, G., Dipl.-Ing.; Werner, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Fues, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Böckmann gen. Dallmeyer, G., Dipl.-Ing.; Hilleringmann, J., Dipl.-Ing.; Jönsson, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Meyers, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Weber, T., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 50667 Köln

(84) Benannte Vertragstaaten:

CH, DE, DK, ES, FR, GB, IT, LI, NL, SE

(72) Erfinder:

OXMAN, Joel, D., Saint Paul, MN 55133, US; UBEL, F., Andrew, III, Saint Paul, MN 55133, US; KANGAS, Lani, S., Saint Paul, MN 55133, US; WILLIAMS, Todd, R., Saint Paul, MN 55133, US

(S) VORGEFÜLLTER THERMOPLASTISCHER DENTALABDRUCKLÖFFEL.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

#### GEBIET DER ERFINDUNG

Diese Erfindung betrifft thermoplastische Formzusammensetzungen. Sie betrifft ebenso das Abnehmen von Zahnabdrücken zur Herstellung von Gebissen, Kronen, Brücken und anderen prothetischen Vorrichtungen, sowie die Modellanfertigung für allgemeine Zwecke.

#### HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Hochmolekulares Poly- $\epsilon$ -caprolacton (auch als "Polycaprolacton" bekannt), verschiedene thermoplastische Acryle und andere durch Wärme erweichbare Materialien werden verwendet zum Abnehmen von Zahnabdrücken oder zur Herstellung von individuellen Dentallöffeln. Zu den Literaturzitaten, die derartige thermoplastische Zusammensetzungen beschreiben, gehören die US-Patente Nr. 2 020 311, 4 227 877, 4 361 528, 4 401 616, 4 413 979, 4 569 342, 4 619 610, 4 657 509, 4 659 786 (und EP-A-0 174 713), 4 768 951 und 4 835 203. Zu den weiteren Zitaten gehören Kokai (japanische veröffentlichte Patentanmeldung) Nr. Sho 63[1988]-96536 [die ölverschnittene Ethylenvinylacetat("EVA")-Copolymere offenbart, welche vor Verwendung in Spritzen aufbewahrt werden], Sho 63[1988]-171554 und Sho 63[1988]-270759, sowie die hochmolekularen Polycaprolacton-Polymere Tone®-Polymere P-300 und P-700 (Produktliteratur von Union Carbide Corp., 1988). In der Hauptsache werden die thermoplastischen Materialien dieser Zitate ohne umgebende Hülle verwendet bzw. wird die Art und Weise ihrer Verwendung im einzelnen nicht beschrieben. - einigen Fällen werden die thermoplastischen Materialien selbst geformt, um einen individuellen Löffel zu bilden, der wiederum als Hülle verwendet wird, die ein herkömmliches nicht-thermoplastisches Abdruckmaterial wie etwa ein Polysiloxan umgibt. Die thermoplastischen Materialien der Patente '610 und '792 sind Ausnahmen; bei beiden wird eine dünne thermoplastische Lage verwendet, die von einem starren Löffel umgeben ist. Bei diesen letzteren zwei Patenten (sowie im Dentallöffel "OCCLUSAL HARMONY" von Advantage Dental Products Inc., einer kommerziellen Version des im Patent '792 gezeigten Löffels) wird jeweils die dünne thermoplastische Lage verwendet, um eine Bißaufnahme nur der okkludalen Zahnoberflächen anzufertigen.

Zu den weiteren im Handel erhältlichen Dentalabdrucklöffeln, die ein durch Wärme erweichbares Thermoplast enthalten, gehören "EASY TRAY" von Oral Dynamics, Inc., Division of Anson Internation, der Löffel "HEAT FORM" von Shofu, Inc., sowie der individuell anfertigbare Löffel "AQUERON" von Erkodent Company. Diese letzteren drei Produkte werden erwärmt und geformt, um sich der Form des Zahngewebes eines Patienten anzupassen, dann typischerweise mit elastomerem Abdruckmaterial gefüllt und wieder in den Mund des Patienten eingesetzt, um einen Abdruck des Zahngewebes zu nehmen.

Es sind nur wenige vorbeschickte Abdrucklöffel (Löffel, die mit dem Abdruckmaterial im Löffel vertrieben werden sollen) in der Zahnliteratur beschrieben. Die US-Patente 4 553 936 und 4 867 680 (und DE-A-38 10 907) beschreiben vorbeschickte Löffel, die lichthärtbare Acryl-Abdruckmaterialien enthalten. Es wird nicht gesagt, daß die Abdruckmaterialien thermoplastisch seien. Stattdessen sind sie anscheinend bei Raumtemperatur fließ- oder gießfähig und werden unter Verwendung einer biegsamen Deckfolie oder eines Hüllmaterials im Löffel gehalten.

Kokai Hei 2[1990]-45049 beschreibt eine Abdrucktechnik, bei der ein thermoplastisches Propioncelluloseacetat-Abdruckmaterial eingesetzt wird, welches in Stabform erwärmt, zur Anpassung an einen bogenförmigen Löffel gebogen, auf den Löffel "geschichtet" und in den Mund eines Patienten eingesetzt

wird, während es noch warm ist. Der Löffel ist insofern kein vorbeschickter Zahnabdrucklöffel, als das Abdruckmaterial nur für kurze Zeit im Löffel verbleibt, ehe es in den Mund eines Patienten eingesetzt wird, und ist nicht zum Verkauf in vorbeschickter Form vorgesehen.

#### WEITERE ZITATE

Kokai Nr. Hei 2[1990]-60642 und Hei 2[1990]-60672 wurden erst am 1. März 1990 veröffentlicht. Sie betreffen einen individuellen Abdrucklöffel bzw. einen Mundschutz, wobei beide aus einem durch Wärme erweichbaren thermoplastischen Harz hergestellt sind.

Die europäische Patentanmeldung Nr. 0 359 135 wurde erst am 21. März 1990 veröffentlicht. Sie beschreibt ein Mundstück (einen Mundschutz) zur Verwendung in Berührungsportarten. Das Mundstück ist angefertigt aus inneren und äußeren Schichten thermoplastischer EVA-Harze. Die äußere Schicht muß stoßfest sein, damit sie starke Stöße übersteht. Auch soll die äußere Schicht einen Schmelzpunkt von vorzugsweise über 60°C, mehrbevorzugt von 63 bis 68°C aufweisen. Besteht die äußere Schicht aus EVA, so muß sie eine Schmelzflußrate ("MFR", melt flow rate) von weniger als 65 g/min aufweisen. Das Mundstück wird gebildet, indem es auf eine Temperatur erwärmt wird, bei der die innere Schicht schmilzt, nicht aber die äußere Schicht. Dieses Zitat offenbart oder schlägt keine Zahnabdrucknahme zur Herstellung eines Zahnmodells vor.

Das US-Patent Nr. 4 654 006 beschreibt thermoplastische Polyolefin-Elastomere für individuell angepaßte Gebißplatten.

#### KURZBESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Gegenwärtig angewandte Zahnabdrucktechniken erfordern häufig mehrere zeitraubende Schritte, und häufig werden teure härtbare Zweikomponenten-Materialien wie etwa Polyvinylsiloxane und Polyether eingesetzt. Trotz ihrer Kosten werden diese teuren Abdruckmaterialien von vielen Klinikern bevorzugt aufgrund von Faktoren wie etwa Genauigkeit, Biegsamkeit (und die daraus folgende Leichtigkeit des Abnehmens von Unterminierungen, wie sie gewöhnlich am Gebiß eines Erwachsenen angetroffen werden) und gute Detailwiedergabe. Allerdings bleibt ein Bedarf an neuen Abdruckmaterialien mit verbesserter Geschwindigkeit und Leichtigkeit in der Anwendung, aber geringeren möglichen Kosten. Die vorliegende Erfindung wendet sich passenderweise diesem Bedarf zu.

Die Erfindung umfaßt ein Verfahren zur Herstellung eines Zahnmodells unter Verwendung eines vorbeschickten Abdrucklöffels gemäß Anspruch 1.

Zur Erfindung gehört auch ein vorbeschickter Abdrucklöffel, umfassend ein thermoplastisches Abdruckmaterial, das wenigstens tweilweise durch eine Umhüllung nach Anspruch 8 umschlossen ist.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Fig. 1 ist eine perpektivische Ansicht einer Umhüllung für einen erfindungsgemäßen Löffel; und

Fig. 2 ist ein Schnitt durch die Linie 2-2 von Fig. 1 und zeigt einen erfindungsgemäßen Löffel einschließlich dessen thermoplastisches Abdruckmaterial.

#### AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

Bezugnehmend auf die Zeichnung zeigen die Fign. 1 und 2 einen bogenförmigen Löffel 5a mit einer Umhüllung 1a aus thermoplastischem Material, das beim Erwärmen in einem Wasserbad (nicht gezeigt) von 60°C erweicht. Der erwärmte Löffel kann im Mund individuell geformt werden, um den Abweichungen im Patientengebiß Rechnung zu tragen. Demzufolge braucht der

Zahnarzt nur ein paar Löffelgrößen vorrätig zu haben und kein großes Sortiment an Löffeln. Indem dem Löffel eine individuelle Form verliehen wird, wird auch ein genauer Abdruck mit einer wünschenswert dünnen Schicht aus verfestigtem Abdruckmaterial erhalten. Die Umhüllung 1a ist wahlweise mit einem Gewebegitterstoff 3a ausgekleidet, der zur Bildung einer festen Bindung zwischen Umhüllung 1a und dem thermoplastischen Abdruckmaterial 7 beiträgt, nachdem sich das Abdruckmaterial wieder verfestigt. Das thermoplastische Abdruckmaterial hat gewisse wichtige Eigenschaften, die nachstehend im einzelnen beschrieben werden. Der Löffel 5a kann an den Endverbraucher mit thermoplastischem Abdruckmaterial 7 verkauft werden, mit dem der Löffel vor dem Versand bereits beschickt wurde. Der vorbeschickte Löffel kann ohne Beschädigung abgepackt und routinemäßiger Warenhaushandhabung und -verschickung unterzogen werden. Vorzugsweise wird der Löffel vor dem Gebrauch unter 60°C (z.B. bei Raumtemperatur) gelagert.

Der Löffel kann auch eine Umhüllung (nicht gezeigt) aus festem Metall oder Kunststoff aufweisen. Die feste Umhüllung schmilzt nicht unterhalb 75°C und wird im Mund daher nicht individuell geformt. Demzufolge wird typischerweise ein größeres Inventar an Löffelformen und -größen benötigt. Allerdings werden Löffel mit festen Umhüllungen von vielen Praktikern bevorzugt, besonders für Anwendungen wie etwa "Doppelbiß"-Löffel und Teilbogenlöffel (z.B. Quadranten).

Die Erfindung stellt ein vereinfachtes Zahnabdrucksystem bereit. Bei traditionellen Abdrucksystemen werden ein oder mehrere niederviskose, fließfähige elastomere Materialien eingesetzt, etwa ein Alginat, Hydrocolloid, Polyvinylsiloxan, Polyether oder Polysulfid, enthalten in einer recht festen, klebstoffbeschichteten, bogenförmigen Kunststoff- oder Metallumhüllung. Das elastomere Material wird häufig sowohl auf das zu modellierende Zahngewebe als auch auf die Umhüllung aufgebracht. Das elastomere Material und die umgebende Umhüllung werden anschließend gegen das Zahngewebe gepreßt

und an Ort und Stelle belassen, bis das elastomere Material gehärtet ist. Bei diesem traditionellen Verfahren gibt es etliche Materialien und Schritte, Materialverschwendung und recht lange Aushärtzeiten.

Die Erfindung ermöglicht die Abdrucknahme unter Verwendung einer zweischichtigen thermoplastischen Formzusammensetzung. In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine ebene Lage oder eine vorgeformte bogenförmige Umhüllung aus zwei coextrudierten thermoplastischen Schichten hergestellt. Die physikalischen Eigenschaften einer jeden Schicht emulieren teilweise die Eigenschaften einer herkömmlichen starren Umhüllung bzw. des elastomeren Abdruckmaterials. Bei einer geeigneten höheren Temperatur wird die Umhüllungsschicht zu einer anpassungsfähigen, nichtklebrigen Schmelze (wodurch es möglich wird, die warme Umhüllungsschicht von Hand zu einer individuellen Umhüllungsstruktur zu formen), und die elastomere Schicht zeigt gutes Fließen und niedrige Viskosität (wodurch die warme elastomere Schicht um die Zahnstruktur herumfließen und ein genaues Modell ergeben kann). Der warme zweischichtige Aufbau ergibt leichtes Anbringen, genaue Abdrucknahme und effiziente Verwendung von Materialien. Das Abkühlen kann schnell vor sich gehen und in kürzerer Zeit, als zur Härtung eines herkömmlichen Abdrucks erforderlich ist. Sobald sie abgekühlt ist, zeigt die Umhüllungsschicht ausreichende Steifigkeit, um eine Verformung des Abdrucks beim Herausnehmen aus dem Mund oder bei der anschließenden Handhabung zu unterdrücken. Die elastomere Schicht gestattet beständiges, genaues Modellieren von hartem und weichem Zahngewebe. Ist entweder die Umhüllung oder die elastomere Schicht vernetzt, nachdem die gewünschte individuelle Form erreicht ist, so werden durch die Formgedächtniseigenschaften der vernetzten Schicht Kriechen und Verformung unterdrückt. Ist die elastomere Schicht vernetzt, so unterstützen die Formgedächtniseigenschaften der elastomeren Schicht die Herstellung genauer Abgüsse unter Verwendung von erwärmten Gipssteinersatzstoffen wie etwa Heißschmelzthermoplasten. Der

fertige Abdruck kann mit der Post verschickt und höheren Temperaturen ausgesetzt werden, wobei das Risiko, daß der Abdruck schmilzt oder sonstwie dauerhaft verformt wird, geringer ist.

Das thermoplastische Abdruckmaterial ist eine durch Wärme erweichbare Substanz, die bei 38°C ein Feststoff ist. Vorzugsweise ist sie frei von zu beanstandendem Geschmack oder Geruch und sicher für die Anwendung im Mund. Die Wahl des thermoplastischen Abdruckmaterials sollte sich zum Teil auf die gewünschte Löffelstruktur und die gewünschten Eigenschaften des Abdruckmaterials im geschmolzenen oder erweichten ("warmer Abdruck") sowie im festen Zustand ("kalter Abdruck") gründen. Der warme Abdruckzustand ist gekennzeichnet durch merklichen Massefluß des thermoplastischen Abdruckmaterials unter mäßigem Druck (Hand) bei irgendeiner zwischen Körpertemperatur (etwa 38°C) und der Maximaltemperatur, die vom Zahngewebe angenehm ausgehalten werden kann. Diese maximale Temperatur wird im allgemeinen zu etwa 75°C erachtet, obwohl ein Maximum von etwa 65°C bevorzugt wird. Das thermoplastische Abdruckmaterial sollte ausreichende Warmabdruckfluidität aufweisen, um sich genau dem Zahnbestand und dem Zahnfleischrand eines Erwachsenen anzupassen. Bei Bewertung anhand der Bestimmung Nr. 19 der American Dental Association (ADA) für elastomere Zahnabdruckmaterialien unter Anwendung abgewandelter Prüfmethoden, die nachstehend näher beschrieben sind, weist das thermoplastische Abdruckmaterial vorzugsweise einen Konsistenzwert im modifizierten Scheiben-21 auf. Mehrbevorzugt beträgt der test von etwa Konsistenzwert im modifizierten Scheibentest zwischen etwa 21 und etwa 40. Meistbevorzugt beträgt er etwa 23 bis etwa 30. Der Kaltzustand des Abdrucks ist gekennzeichnet durch ausreichende Festigkeit und Biegsamkeit nach Wiederverfestigen des thermoplastischen Abdruckmaterials im Mund, um das Abnehmen des Löffels von den Zähnen oder Reißen oder unerwünschte Verformung zu ermöglichen. Diese letztere Anforderung ist recht zwingend und scheidet viele thermoplastische

Abdruckmaterialien aus, die bislang in der Zahnheilkunde verwendet wurden (z.B. zur Herstellung individueller Löffel). Zu den bevorzugten thermoplastischen Abdruckmaterialien gehören Ethylenvinylacetat("EVA")-Elastomere sowie thermoplastische segmentierte Polyesterelastomere. Geeignete EVA-Elastomere sind beschrieben in der europäischen veröffentlichten Patentanmeldung Nr. 0 359 135 sowie in Kokai Nr. Sho 63[1988]-96536. Zu den bevorzugten im Handel erhältlichen EVA-Elastomeren gehören die nachstehend gezeigten "ELVAX"-Harze:

| ELVAX-Harz | Schmelzflußrate | % Vinylacetat |
|------------|-----------------|---------------|
| 40-W       | 48-66           | 40            |
| 150        | 38-48           | 33            |
| 220        | 134-168         | 28            |
| 250        | 22-28           | 28            |
| 260        | 5,3-6,7         | 28            |

Diese sind alle im Handel zu beziehen durch E.I. Du Pont de Nemours & Co.. Brauchbar sind auch die "ULTRATHENE"-EVA-Harze von Quantum Chemical Corp. und die "ESCORENE"-EVA-Harze von Exxon Chemical Co..

Geeignete segmentierte Polyester sind beschrieben in den US-Patenten Nr. 4 059 715 und 4 552 906.

Das Elastomer kann gegebenenfalls eigenschaftenverändernde oder vernetzbare funktionelle Gruppen enthalten, z.B. Hydro-xyl-, Acrylat-, Methacrylat-, Epoxy-, Isocyanato- oder Vinyl-Gruppen. Gewünschtenfalls können Elastomermischungen verwendet werden.

Besonders bevorzugt sind Elastomere, die mit natürlichen Weichmachern (z.B. Ölen) oder synthetischen Weichmachern (z.B. Phthalatestern) weichgemacht wurden. Rhizinusöl, Baum-

wollsamenöl, Mineralöl, Orangenöl und Erdnußöl sind brauchbare natürliche weichmachende Öle, wobei Triglycerid-haltige Pflanzenöle meistbevorzugt sind. Zu den bevorzugten handelsüblichen synthetischen Weichmachern gehören Dioctyladipat, Dioctylsebacat (z.B. "UNIFLEX DOS" Union Camp), "PANALANE"-Polyisobutylen (Amoco), gemischte Ether "PLASTOLEIN", etwa die Güteklassen 9048, 9058 und 9071 (Henkel Corp.), sowie die "SANTICIZER"-Phthalate, etwa die Güteklassen 160 und 261 (Monsanto, Inc.). Falls gewünscht, können Weichmachermischungen verwendet werden.

Gewünschtenfalls kann das thermoplastische Abdruckmaterial ein radikalisch polymerisierbares Harz umfassen, das wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes, zur Additionspolymerisation befähigtes Monomer, Oligomer oder Polymer sowie zwei oder mehr polymerisierbare Gruppen enthält. Dies ermöglicht die Vernetzung des Harzes nach Abnahme eines Abdrucks, wodurch die Wärmebeständigkeit des Abdruckmaterials erhöht und Kriechen sowie durch Wärme hervorgerufene Verformung unterdrückt werden. Dies erleichtert den Versand des fertigen Abdrucks an einen entfernten Ort (z.B. ein Zahnlabor), wo das Modell gegossen werden kann. Zu den geeigneten Monomeren gehören di- oder polyfunktionelle Acrylate und Methacrylate wie etwa Glycerindiacrylat, Glycerintriacrylat, Ethylenglycoldiacrylat, Diethylenglycoldiacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, 1,3-Propandioldiacrylat, 1,3-Propandioldimethacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, 1,2,3-Butantrioltrimethacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, 1,4-Cyclohexandioldiacrylat, Pentaerythrittriacrylat, Pentaerythrittetracrylat, Pentaerythrittetramethacrylat, Sorbithexacrylat, Bis[1-(2acryloxy)]-p-ethoxyphenyldimethylmethan, Bis[1-(3-acryloxy-2hydroxy) ]-p-propoxyphenyldimethylmethan, Tris(hydroxyethylisocyanurat) triacrylat, B-Methacrylaminoethylmethacrylat und deren Mischungen. Zu den weiteren geeigneten Monomeren gehören ungesättigte Amide wie etwa Methylenbisacrylamid, Methylenbismethacrylamid, 1,6-Hexamethylenbismethacrylamid Diethylentriamintrisacrylamid. Zu den geeigneten oligomeren

oder polymeren Harzen gehören Polyalkylenglycole mit Molekulargewichten von 200 bis 500, acrylierte oder methacrylierte Oligomere wie etwa die in US-Patent Nr. 4 642 126, acrylierte Urethane, etwa "SARTOMER" SR-349, 9503, 9504 und 9505 (Sartomer Corp.), "INTEREZ" CMD 8803, 8804 und 8805 (Radcure Specialties, Inc.) und "PHOTOMER" 4127, 4072, 6060, 6110 und 6160 (Henkel Corp.) sowie acrylierte Polyesteroligomere wie etwa "EBERCRYL" 830 (Radcure Specialties, Inc.). Falls gewünscht, können Mischungen radikalisch polymerisierbarer Monomere verwendet werden.

Das radikalisch polymerisierbare Harz kann gewünschtenfalls unter Verwendung eines herkömmlichen chemischen Initiatorsystems gehärtet werden, etwa einer Kombination aus einem Peroxid und einem Amin. Allerdings erfordern chemische Härtungssysteme typischerweise eine wenigstens teilweise Trennung der Bestandteile vor dem Gebrauch. Das Harz wird vorzugsweise mit einem Photoinitiator gehärtet, gegebenenfalls kombiniert mit einem geeigneten Photosensibilisierungsmittel oder Beschleuniger. Der Photoinitiator sollte in der Lage sein, freie Radikale für die Additionspolymerisation bei irgendeiner Wellenlänge zwischen 200 und 800 nm zu erzeugen. Zu den geeigneten Photoinitiatoren gehören  $\alpha$ -Diketone, Monoketale von  $\alpha$ -Diketonen oder Ketoaldehyde, Acyloine und deren entsprechende Ether, chromophorsubstituierte Halogenmethyl-striazine, chromophorsubstituierte Halogenmethyloxadiazole, Aryliodonium-Salze und andere handelsübliche Photoinitiatoren für Ultraviolett- ("UV") und sichtbares Licht. Zu den bevorzugten Photoinitiatorsystemen gehört ein Mono- oder Diketon-Photoinitiator zusammen mit einer geeigneten Donor-Verbindung oder einem geeigneten Beschleuniger, etwa die Systeme, die beschrieben sind in den US-Patenten Nr. 3 427 161, 3 756 827, 3 759 807, 4 071 424, 4 828 583, der GB-Patentschrift Nr. 1 304 112, EP-0 150 952 und Chem. Abs. 95:225704u.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Löffel kann eine etwas breitere Vielfalt an thermoplastischen Materialien verwendet

werden. Vorzugsweise ist die Umhüllung frei von zu beanstandendem Geschmack oder Geruch und sicher für die Anwendung im Mund. Die Wahl des thermoplastischen Materials sollte sich zum Teil auf die gewünschte Löffelstruktur und die gewünschten Eigenschaften der Umhüllung im geschmolzenen oder erweichten ("warme Umhüllung") und festen ("kalte Umhüllung") Zustand gründen. Der Warmzustand der Umhüllung ist gekennzeichnet durch merklichen Massefluß des thermoplastischen Umhüllungsmaterials unter mäßigem Druck (Hand) bei irgendeiner Temperatur zwischen Körpertemperatur (etwa 38°C) und der maximalen Temperatur, die von oralen Geweben angenehm ausgehalten werden kann. Vorzugsweise schmilzt oder erweicht die Umhüllung bei einer Temperatur von weniger als 60°C. Der Kaltzustand der Umhüllung ist gekennzeichnet durch ausreichende Festigkeit und Steifigkeit der Umhüllung, um die Herstellung eines annehmbar genauen Dentalabdrucks im Löffel zu ermöglichen, sowie durch minimalen scheinbaren Massefluß des thermoplastischen Umhüllungsmaterials unter mäßigem Druck bei Temperaturen unterhalb 38°C.

Die Eigenschaften der Umhüllung im warmen und kalten Zustand ermöglichen, daß der Löffel auf mäßige Temperatur erwärmt und im Mund manuell geformt werden kann, während er warm ist, um die Form von hartem und weichem Mundgewebe anzunehmen, und im Mund abgekühlt werden kann unter Bildung eines im wesentlichen starren individuell angefertigten Löffels.

Zu den typischen thermoplastischen Umhüllungsmaterialien gehören Polyester und Polyurethane, etwa die in den US-Patenten Nr. 3 382 202, 4 059 715, 4 182 829, 4 327 013, 4 361 538, 4 552 906 und 4 569 342 beschriebenen, Copolymere wie etwa die in den US-Patenten Nr. 4 659 786, 4 740 245 und 4 768 951 beschriebenen, sowie Ethylenvinylacetat-Copolymere wie etwa die vorstehend beschrieben. Vorzugsweise ist das thermoplastische Umhüllungsmaterial ein Homopolymer oder Copolymer von  $\epsilon$ -Caprolacton. Das Polycaprolacton kann je nach Wunsch gegebenenfalls eigenschaftenmodifizierende oder ver-

netzbare funktionelle Gruppen aufweisen (zum Beispiel Hydro-xyl-, Acrylat-, Methacrylat-, Epoxy-, Isocyanato- oder Vinyl-Gruppen). Es können auch Mischungen von Polycaprolactonen eingesetzt werden. Zu den bevorzugten im Handel erhältlichen Polycaprolacton-Polymeren gehören die Polycaprolactone "TONE P-700" und "TONE P-767" (Molekulargewicht 40 000) und "TONE P-300" (Molekulargewicht 10 000) von Union Carbide Corp. sowie die "CAPA"-Polycaprolactone "630" (Molekulargewicht 30 000), "640" (Molekulargewicht 40 000), "650" (Molekulargewicht 50 000) und "656" (Molekulargewicht 56 000) von Interox.

Vorzugsweise enthält das thermoplastische Umhüllungsmaterial wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer, Oligomer oder Polymer, das eine Additionspolymerisation eingehen kann, zusammen mit einem geeigneten Initiator (z.B. einem Photoinitiator), etwa den vorstehend beschriebenen ethylenisch ungesättigten Materialien und Initiatoren. Sie ermöglichen die Vernetzung der Umhüllung, wodurch dem thermoplastischen Umhüllungsmaterial ein Formgedächtnis verliehen und seine Wärmebeständigkeit verbessert wird.

Sowohl das thermoplastische Umhüllungsmaterial als auch das thermoplastische Abdruckmaterial kann je nach gewünschten Löffeleigenschaften eine breite Vielfalt von Hilfsstoffen enthalten. Zu den geeigneten Hilfsstoffen gehören Lösungsmittel, Verdünnungsmittel, Weichmacher, Pigmente, Farbstoffe, anorganische oder organische verstärkende oder streckende Füllstoffe, thixotrope Mittel, Inidikatoren, Inhibitoren, Stabilisatoren, UV-absorbierende Stoffe, Medikamente (z.B. auswaschbare Fluoride), Biozide und dergleichen. Das thermoplastische Umhüllungsmaterial enthält vorzugsweise einen oder mehrere Füllstoffe, die den Modul des Materials im Warmzustand erhöhen. Bevorzugte Füllstoffe weisen eine faserförmige, plattenförmige oder fein verteilte teilchenförmige Form auf. Bei faserförmigen oder plattenförmigen Füllstoffen weist der Füllstoff vorzugsweise ein Seitenverhältnis von

mehr als etwa 3:1 auf, mehrbevorzugt mehr als etwa 5:1 und meistbevorzugt mehr als etwa 10:1. Bei teilchenförmigen Füllstoffen weisen die Teilchen vorzugsweise einen mittleren Teilchendurchmesser von weniger als etwa 100  $\mu$ m auf, vorzugsweise weniger als etwa 10  $\mu$ m und meistbevorzugt weniger als etwa 1  $\mu$ m. Zu den besonders bevorzugten Füllstoffen gehören Glasfasern, Ton, Glimmer, Aluminiumoxid, Submikron-Siliciumdioxid (zum Beispiel pyrogenes, gefälltes oder kolloidales Siliciumdioxid) und fein verteiltes Calciumcarbonat. Die Füllstoffe können unbehandelt oder mit einem geeigneten Haftmittel (zum Beispiel einem Silan) behandelt sein.

Art und Menge an Bestandteilen im thermoplastischen Abdruckmaterial und im thermoplastischen Umhüllungsmaterial werden
gewöhnlich empirisch ausgewählt. Beide thermoplastische Materialien sollten vorzugsweise im wesentlichen homogen bleiben
(d.h., sie sollte keine makroskopische Phasentrennung oder
Sedimentierung des Füllstoffs aufweisen). Vorbehaltlich der
Auswirkungen irgendeines der Umhüllung eingeprägten Formgedächtnisses sollte der Löffel seine gewünschten physikalischen Eigenschaften beibehalten, selbst wenn er wiederholt
warme und kalte Zustände durchläuft. Somit kann die Wahl der
Bestandteile teilweise von dem Wunsch geleitet sein, Homogenität und thermische Reversibilität zu bewahren.

Die bevorzugten Mengen an thermoplastischem Elastomer und Weichmacher im thermoplastischen Abdruckmaterial sind wie folgt:

| Bestandteil                 | Gew%<br>bevorzugt | Gew% meist-<br>bevorzugt |
|-----------------------------|-------------------|--------------------------|
| Thermoplastisches Elastomer | 30 - 90           | 40 - 60                  |
| Weichmacher                 | 10 - 70           | 20 - 40                  |
| Polymerisierbares Harz      | 0 - 60            | 20 - 40                  |
| Initiator                   |                   | 0 - 5                    |

Die bevorzugten Mengen an Thermoplast, polymerisierbarem Harz, Initiator und Füllstoff in dem thermoplastischen Umhüllungsmaterial sind wie folgt:

| Bestandteil            | Gew%<br>bevorzugt | Gew% meist-<br>bevorzugt |
|------------------------|-------------------|--------------------------|
| Thermoplast            | bis zu 90         | 80 - 40                  |
| Polymerisierbares Harz | 0 - 50            | 0 - 35                   |
| Initiator              | 0 - 10            | 0 - 5                    |
| Füllstoff              | 0 - 70            | 20 - 60                  |

Die Bestandteile können von Hand oder durch mechanisches Mischen vermischt werden. Vorzugsweise werden die Bestandteile genügend erwärmt, um den Thermoplastanteil zu schmelzen, können jedoch gewünschtenfalls auch bei niedrigeren Temperaturen gemischt werden. Es kann irgendeine geeignete Mischvorrichtung verwendet werden, darunter Kessel, die ausgestattet sind mit einem mechanischen Rührer, Extruder, Kautschukmühlen und dergleichen.

Wie vorstehend erwähnt, kann der Löffel auch eine starre Umhüllung aufweisen. Es kann eine breite Vielfalt an starren Umhüllungsmaterialien verwendet werden. Vorzugsweise ist das ausgewählte Material frei von zu beanstandendem Geschmack oder Geruch und sicher für die Anwendung im Mund. Zu den geeineten Materialien gehören Metalle (z.B. rostfreier Stahl) und feste Kunststoffe (z.B. Polystyrol, Polypropylen oder Polyamid). Bevorzugt werden spritzgießbare Kunststoffe. Gewünschtenfalls können Füllstoffe oder versteifende Rippen verwendet werden, um die Steifigkeit der Umhüllung zu erhöhen.

Besonders bevorzugte Löffel mit starren Umhüllungen lassen sich herstellen aus laufend erhältlichen Lagerlöffeln, die von Dentalzulieferern erhältlich sind. Diese können vorbeschickt werden durch teilweises Befüllen der Umhüllung mit

den obenbeschriebenen thermoplastischen Abdruckmaterialien, wonach der Löffel zum Versand abgepackt wird. Zu den geeigneten Umhüllungen gehören Einmal-Löffel wie etwa der Doppelbißlöffel "TRIPLE TRAY" (Espe-Premier), der Abdrucklöffel für geschlossenen Biß "OCCLUSAL HRAMONY", der Abstandslöffel "COE" (Coe, Inc.), der Vollbogenlöffel "MASTER TRAY" (Teledyne Getz) und der Vollbogenlöffel "FUZZY TRAY" (Laclede, Inc.).

Vorzugsweise umfaßt der Löffel einen adhäsionsfördernden Gitterstoff zwischen Löffel und thermoplastischem Abdruckmaterial. Zur Bildung des Gitterstoffs kann eine breite Vielfalt von gewebten, ungewebten oder gelochten lagenartigen Materialien verwendet werden. Zu den geeigneten gewebten Materialien gehören Tuch oder Gaze, gebildet aus natürlichen oder synthetischen Fasern wie etwa Baumwolle, Polyester (z.B. "DACRON"-Fasern und "SONTARA"-Gewebe, etwa die Polyester der Güteklassen 8000, 8027 und 8100, E.I. Du Pont de Nemours & Co.), Polyethylen, Polypropylen, Polyurethan, Polyamid (z.B. "NYLON"-Faser), Polyaramid (z.B. "KEVLAR"-Faser) und Glas (z.B. "FIBERGLAS"-Faser). Bei dem Gitterstoff kann es sich um eine herkömmliche Webung handeln oder um eine nichtherkömmliche Webung, etwa entweder die Knüpf- oder Schlaufengewebe, wie sie bei Haken/Ösen-Schließern verwendet werden. Zu den geeigneten ungewebten Materialien gehören Filz und regellos aufgebauter Polyester (z.B. "BONAR"-Gewebe, etwa pulvergebundener Polyester der Güteklassen 60B-9125, 60B-9628 und 60B-9928, Bonar Fabrics Corporation). Zu den geeigneten gelochten lagenartigen Materialien gehören Polypropylen-Netze feiner Teilung. Der Gitterstoff sollte vorzugsweise sowohl an die Umhüllung als auch an das thermoplastische Abdruckmaterial gut binden, sollte frei von zu beanstandendem Geschmack oder Geruch und sicher für die Anwendung im Mund sein. Auch hat der Gitterstoff eine Schmelztemperatur oberhalb der Schmelz- oder Erweichungstemperatur des thermoplastischen Abdruckmaterials. Gewebte oder gelochte lagenartige Gitterstoffmaterialien weisen hinreichende Maschengröße und Oberflächentopographie auf, um den gewünschten Grad an Haftung zwischen Umhüllung und Abdruckmaterial zu ergeben.

Gewünschtenfalls kann der Gitterstoff mit einem passenden Grundierungsmittel oder Haftmittel behandelt werden, um zur Haftung an die Umhüllung oder das thermoplastische Abdruckmaterial beizutragen. Falls der Gitterstoff durch das vorbeschickte thermoplastische Abdruckmaterial hindurch sichtbar ist, so kann er mit Anweisungen für den Benutzer oder mit dem jeweiligen Handelsnamen bedruckt sein.

Vorzugsweise werden ein oder mehrere Abstandhalter entweder oben auf oder unter dem Gitterstoff befestigt. Diese sind hilfreich zur Regulierung der Menge an Abdruckmaterial, mit dem Löffel beschickt wird, und zur Verhinderung übermäßig dünner Abdrücke, die beim Entnehmen aus dem Mund Löcher bilden oder reißen können. Vorzugsweise ist wenigstens einer der Abstandhalter thermoplastisch. Durch Erwärmen eines thermoplastischen Abstandhalters oder des Gitterstoffs vor dem Zusammensetzen läßt sich ohne weiteres eine feste Bindung zwischen dem Abstandhalter und dem Gitterstoff erzielen.

Bei Löffeln, die entweder eine thermoplastische oder eine starre Umhüllung aufweisen, sollte die Umhüllung mit ausreichend thermoplastischem Abdruckmaterial beschickt werden, um genaues Umschließen eines typischen Erwachsenen-Zahnbestands und des Zahnfleischrands zu ergeben, wenn der Abdruck hergestellt wird. Typischerweise werden etwa 15 bis 30 ml thermoplastisches Abdruckmaterial für einen Vollbogenlöffel benötigt. Teilweise aufgrund der relativ niedrigen Kosten des thermoplastischen Abdruckmaterials können gewünschtenfalls größere Mengen verwendet werden (z.B. 30 bis 50 ml). Für kleinere Löffel (z.B. Teilbogenlöffel ) können natürlich geringere Mengen verwendet werden. Selbstverständlich können für Doppelbißlöffel größere Mengen erforderlich sein als für Einbißlöffel. Vorzugsweise wird man empirische in vivo-Versuche anstellen, um die bevorzugte Menge an thermo-

plastischem Abdruckmaterial für eine gegebene Löffelstruktur oder -form zu ermitteln.

Zweckmäßigerweise wird das thermoplastische Abdruckmaterial in die Umhüllung vorgefüllt durch Erwärmen des Abdruckmaterials, bis es zu einer frei fließenden Flüssigkeit wird, Eingießen desselben in die Umhüllung und anschließendes Kühlen des resultierenden Löffels für Versand oder Lagerung. Aus Gründen der Zweckmäßigkeit bei der Herstellung wird eine Niveaufüllung bevorzugt, wenn auch gewünschtenfalls eine niveaulose Befüllung angewandt werden kann (z.B. durch Neigen der Umhüllung beim Vorbefüllen von einer Seite auf die andere, um das Innere der Umhüllung zu beschicken, oder durch Verwendung eines abgerundeten Beschichtungskopfes, dessen Form im großen und ganzen der des Inneren der Umhüllung entspricht).

Der Löffel kann unter Verwendung irgendwelcher zweckmäßiger Verpackungsmaterialien verpackt werden, darunter Papier- oder Kunststoffbeutel, -taschen oder -schachteln. Gewünschtenfalls kann eine Abziehhülle auf den Löffel geheftet werden, um Verlust oder Auslaufen des thermoplastischen Abdruckmaterials zu verhindern, falls der Löffel bei Versand oder Lagerung aus Unachtsamkeit erwärmt wird.

Ist der Löffel gebrauchsfertig, so kann er unter Anwendung irgendwelcher zweckmäßiger Hilfsmittel erwärmt werden, bis das vorher eingefüllte thermoplastische Abdruckmaterial schmilzt oder erweicht. Der Löffel kann in ein erwärmtes Bad eingetaucht werden, das eine geeignete inerte Flüssigkeit enthält (zum Beispiel Wasser oder ein fluorchemisches Fluid), die den Löffel weder im warmen noch im kalten Zustand auflöst oder quillt. Der Löffel kann auch erwärmt werden unter Verwendung von Wärmequellen wie etwa einer Heißluftdusche, einer Heizplatte, einem herkömmlichen Ofen, einem Infrarot-Heizgerät oder einem Mikrowellenofen. Der Löffel kann in eine Kunststofftache oder ein anderes Behältnis eingeschlossen

werden, welches wiederum erwärmt wird (z.B. elektrisch) oder einer oder mehreren der obengenannten Heizmethoden unterzogen wird. Bei schmelzbaren thermoplastischen Abdruckmaterialien liefert die Zunahme der Transparenz, die typischerweise am Schmelzpunkt auftritt, einen zweckmäßigen Indikator für ausreichendes Erwärmen. Der erwärmte Löffel sollte umgehend in den Mund des Patienten eingesetzt (und falls hergestellt unter Verwendung einer durch Wärme erweichbaren thermoplastischen Umhüllung, zur Anpassung an den Zahnbestand des Patienten geformt werden) und zum Abkühlen belassen werden, bis sich das Abdruckmaterial wieder verfestigt.

Das Überführen des Löffels vom Zustand des warmen Abdrucks in den Zustand des kalten Abdrucks erfordert den Verlust thermischer Energie und läßt sich unter Anwendung verschiedener Kühltechniken durchführen. Das Kühlen kann unter Umgebungsbedingungen nur in Gegenwart von Luft vor sich gehen. Das Kühlen kann beschleunigt werden mit Druckluft, kaltem Wasser, Eis oder Wärmeableitern wie etwa gekühlten "Kaltpackungen" oder biegsamen Taschen, die niedrigsiedende inerte Flüssigkeiten enthalten. Von besonderem Interesse für dentale Anwendungen sind gekühlte Kaltpackungen in biegsamen Taschen, die so vorgeformt sind, daß sie mit den Umrissen des Löffels übereinstimmen. Zum Beispiel können biegsame Taschen, die ein gekühltes Kühlmittel enthalten, in Form eines Vollbogens oder eines Quadranten hergestellt und intraoral mit dem warmen Löffel in Berührung gebracht werden.

Ein Formgedächtnis kann erfindungsgemäßen Löffeln verliehen werden, deren Umhüllungen thermoplastisches Abdruckmaterial, radikalisch polymerisierbares Harz und Initiator enthalten. Das Harz wird zum Härten belassen oder dazu gebracht (zum Beispiel indem die einen Photoinitiator enthaltenden Umhüllungen mit einer geeigneten Lichtquelle belichtet werden). Die Polymerisation kann vor sich gehen bevor oder nachdem der Löffel abkühlen gelassen wird, wenn auch bei Durchführung der Polymerisation nach dem Abkühlen die Polymerisationszeiten

eher länger werden. Nach der Polymerisation behält die Umhüllung vorzugsweise ausreichende Elastizität bei, um das Modell ohne weiteres herausnehmen zu können. Die polymerisierte gekünlte Umhüllung zeigt dann Formgedächtnis. Demzufolge wird sie widerstandsfähiger gegenüber Wärme oder Beanspruchung bei Handhabung sein als Umhüllungen, die nur aus einem Thermoplast hergestellt wurden. Bei versehentlicher Verformung der Umhüllung läßt sie sich wieder in ihre individuelle Form bringen, indem sie unter entspannten Bedingungen wieder auf den Warmzustand der Umhüllung erwärmt wird. Zum Beispiel kann der Löffel in ein heißes Wasserbad eingetaucht und zum Abkühlen herausgenommen werden, nachdem die individuelle Form wieder erschienen ist. Befindet er sich noch im warmen Zustand, wird er geschmeidig bleiben und demzufolge Semithermoplastizität aufweisen. Hierdurch wird es möglich, die individuelle Form gewünschtenfalls einzustellen.

Die folgenden Beispiele werden zum besseren Verständnis der Erfindung gegeben und sollten nicht so ausgelegt werden, daß sie ihren Umfang einschränken. Sofern nichts anderes angegeben ist, sind alle Teile und Prozentanteile gewichtsbezogen.

#### Beispiel 1

Eine mit Füllstoff versehene thermoplastische Zusammensetzung für eine individuelle Umhüllung wurde hergestellt durch Vereinigen von 22,5 Teilen Polycaprolacton "TONE P-767" mit einem Molekulargewicht von 40 000 (Union Carbide Corp.), 7,5 Teilen Urethandiacrylat-Oligomer "SR-9505" (Sartomer Corp.), Teilen Polyesterhexacrylat "EBERCRYL 830" (Radcure Specialties, Inc.), 45 Teilen Calciumcarbonat (Pfizer Corp.), 10 Teilen behandeltem gefälltem Siliciumdioxid "SIPERNAT D-11" (North American Silica Co.), 5 Teilen unbehandeltem gefälltem Siliciumdioxid "ULTRASIL VN 3 SP" (North American Silica Co.), 4 Teilen geschnittener Glasfasern "1156" (PPG) und jeweils 0,75 Teilen Campherchinon ("CPQ") und p-Dimethylaminobenzoat ("EDMAB"). Die Bestandteile wurden in einem warmen Gefäß bei 100°C bis zur Homogenität gerührt. Die resultierende Mischung wurde auf Polyester-Film zu einer 2,5 mm dicken Lage gegossen, in die eine Bahn ungewebtes Material "SONTARA 8000" (E.I. Du Pont de Nemours & Co.) gepreßt wurde. Die warme Zusammenstellung wurde unter Verwendung eines Schneidegeräts von der Art eines "Plätzchenschneiders" zu im großen und ganzen U-förmigen Stücken geschnitten. Jedes Stück wurde, während es noch warm war, zwischen zwei Hälften einer Siliconform gepreßt, um eine bogenförmige, mit ungewebtem Gitterstoff ausgekleidete, individuell anfertigtbare Umhüllung zu bilden.

Ein thermoplastisches Abdruckmaterial wurde hergestellt durch Schmelzvermischen von jeweils 20 Teilen der EVA-Harze "ELVAX 150" und ELVAX 40" (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 25 Teilen Baumwollsamenöl und 0,01 Teilen "ULTRAMARINE BLUE A 9829" (Kohnstamm Co.). Das Öl wurde zunächst in einer mechanischen Rührvorrichtung auf etwa 120°C erwärmt. Unter Rühren wurde das Harz in kleinen Portionen zugesetzt, gefolgt vom Farbstoff. Die geschmolzene Mischung wurde in die individuell anfertigbare Umhüllung gegossen und abkühlenlassen. Das abgekühlte thermoplastische Abdruckmaterial hatte kautschukartige Konsistenz.

Der resultierende Löffel ließ sich durch etwa dreiminütiges Eintauchen in ein Wasserbad von 60°C ohne weiteres erweichen. Durch Andrücken des Löffels gegen den oberen Bogen eines Freiwilligen, Veranlassen, daß der Freiwillige in das erweichte Abdruckmaterial hineinbeißt, Handformen der Umhüllung zur Anpassung an den Zahnbestand des Freiwilligen, Abkühlenlassen des Löffels und anschließendes Herausnehmen des Löffels wird ein genauer Abdruck des oberen Bogens und des Zahnfleischrands des Freiweilligen erhalten. Das Herausnehmen des Löffels ist recht leicht und wird ohne Reißen oder Delaminieren des wiederverfestigten Abdruckmaterials bewerkstelligt.

Durch zweiminütiges Bestrahlen in einer Härtungskammer "STAR CURE" (Star X-ray, Inc.) wird ein Löffel mit Formgedächtnis erhalten. Der Löffel kann auch photogehärtet werden, indem er für 2 min je Seite unter herkömmliches Licht für die Zahnbehandlung (zum Beispiel "RITTER STAR LIGHT", Sybron Corp.) gebracht wird.

Sehr zufriedenstellende Dentalmodelle werden erhalten durch Gießen einer herkömmlichen Gipssteinaufschlämmung in den fertigen Abdruck und Härtenlassen des Gipses. Das Herausnehmen des Modells ist einfach und läßt sich ohne Brechen des gehärteten Gipses bewerkstelligen.

#### Beispiel 2

Ein thermoplastisches Löffelmaterial wurde hergestellt durch Vereinigen von 39,7 Teilen Polycaprolacton "TONE P-767", 11,8 Teilen Urethandiacrylat-Oligomer "SR-9505", 2 Teilen Polyesterhexacrylat "EBERCRYL 830", 20 Teilen geschnittener Glasfasern "3075" (PPG), 11,7 Teilen hydrophobem Siliciumdioxid "QUSO WR55" (North American Silica Co.), 16,6 Teilen unbehandeltem gefälltem Siliciumdioxid "ULTRASIL VN 3 SP", 0,9 Teilen EDMAB und 0,23 Teilen CPQ. Die Bestandteile wurden unter Anwendung der Methode von Beispiel 1 gemischt und zu einer Umhüllung geformt. Das Innere der fertigen Umhüllung wurde erweicht, indem diese unter einer Infrarot-Lampe erwärmt wurde. Eine Lage Polyester-Gewebe "SONTARA 8027" (E.I. Du Pont de Nemours & Co.) wurde in die Oberfläche der erwärmten Umhüllung gedrückt, und die Umhüllung wurde zum Abkühlen belassen.

Ein Quadrant der Hülle wurde mit dem geschmolzenen thermoplastischen Abdruckmaterial von Beispiel 1 vorbeschickt. Nach dem Abkühlen wurde der resultierende Löffel in einem Wasserbad von 60°C wiedererwärmt, herausgenommen und zur Entfernung überschüssigen Wassers geschüttelt. Das Einphasen-Polyvinylsiloxan-Abdruckmaterial "IMPRINT" wurde in den anderen

Quadranten der Umhüllung injiziert. Der resultierende Löffel wurde dann in den Mund von Dr. Oxman gebracht, zur Anpassung an seinen oberen Arcus geformt und zur Abkühlung belassen, bis beide Abdruckmaterialien gehärtet waren. In den fertigen Abdruck wurde eine Gipssteinmodellierung gegossen. Beide Quadranten des Modells zeigten gute Detailwiedergabe ohne erkennbare Unterschiede zwischen den beiden Quadranten.

#### Beispiel 3

Der Abdrucklöffel für geschlossenen Biß "OCCLUSAL HRAMONY" umfaßt ein Bißblättchen, von dem angenommen wird, daß es aus Polycaprolacton ist. Beim Erwärmen vor dem Einsetzen in den Mund läßt sich das Bißblättchen zum Erfassen der okkludalen Passung verwenden. Das Bißblättchen ist nur etwa 3 mm dick und ist in fester Form relativ unbiegsam. Somit konnte es nicht verwendet werden, um Abdrücke der Zähne eines Erwachsenen in voller Tiefe anzufertigen. Stattdessen muß der Anwender den Löffel typischerweise mit einem herkömmlichen Zweikomponenten-Abdruckmaterial befüllen, etwa einem additionshärtenden Silicon oder einem Polyether.

Der Löffel "OCCLUSAL HARMONY" wurde bis zum oberen Ende der Seitenwandungen mit dem geschmolzenen thermoplastischen Abdruckmaterial von Beispiel 1 befüllt. Nach dem Abkühlen wurde der resultierende vorbeschickte Lagerlöffel verwendet, um einen Teilbogenabdruck mit geschlossenem Biß herzustellen. Der Löffel wurde in einem Wasserbad von 70°C etwa 3 min lang erwärmt, bis sowohl das thermoplastische Abdruckmaterial als auch das Bißblättchen erweicht waren. Der Löffel wurde in den Mund einer Versuchsperson gebracht und abgekühlt, um einen Abdruck wie in Beispiel 1 zu ergeben. Die okkludalen Details schienen getreuer wiedergegeben als die Details, die aus einem entsprechenden Abdruck erhalten wurden, der durch Befüllen des Löffels mit einem herkömmlichen Polysiloxan-Abdruckmaterial hergestellt worden war.

#### Beispiel 4

Das Verfahren von Beispiel 3 wurde wiederholt unter Verwendung eines Doppelbiß-Abdrucklöffels "TRIPLE TRAY" (Espe-Premier). Der resultierende vorbeschickte Lagerlöffel ergab Abdrücke mit ausgezeichneter Detailwiedergabe.

#### Beispiel 5

Das Verfahren von Beispiel 3 wurde wiederholt unter Verwendung eines Vollbogenkunststofflöffels "MASTER TRAY" (Teledyne Getz). Der resultierende vorbeschickte Lagerlöffel ergab Abdrücke mit ausgezeichneter Detailwiedergabe.

#### Beispiel 6

Ein aliphatischer segmentierter thermoplastischer Polyester wurde hergestellt durch Abmessen der nachstehend in Tabelle I angegebenen Bestandteile:

TABELLE I

| Bestandteil                                | ર્જ   | (Teile) |
|--|-------|---------|
| Poly(tetramethylenether)diol <sup>1)</sup> | 49,43 | (49,53) |
| Adipinsäure                                | 29,15 | (29,21) |
| 1,6-Hexandiol                              | 21,22 | (21,26) |
| ${\tt Antioxidationsmittel}^{2)}$          | 0,10  | (0,10)  |
| Antimonoxid                                | 0,10  | (0,10)  |

<sup>&</sup>quot;POLYMEG 2000" (Quaker Oats Chemical).

Das Diol "POLYMEG 2000" und 1,6-Hexandiol wurden in einen Dreihalskolben überführt, der ausgestattet war mit einem mechanischen Rührer, Kühler, "Dean-Stark"-Falle, Heizmantel, Thermometer und Stickstoff-Einlaß. Die Diole wurden unter

<sup>2) &</sup>quot;IRGANOX 1010" (Ciba Geigy Corp.)

Stickstoff-Spülung und Erwärmen auf eine Temperatur von 100°C 5-10 min lang mit mäßiger Geschwindigkeit gerührt. Adipinsäure wurde langsam zugesetzt, und die Mischung wurde auf eine Temperatur von etwa 140-150°C erhitzt. In der Falle begann sich Wasser anzusammeln. Die Reaktion wurde bis wenigstens 80% Vollständigkeit fortgesetzt, bezogen auf das aufgefangene Wasservolumen. Das Reaktionsgemisch wurde auf 150°C gekühlt, und die Falle wurde entfernt. Dann wurde dem Kolben das Antioxidationsmittel und Antimonoxid zugesetzt. Der Kolben wurde 5 min lang mit Stickstoff gespült. Nach dem Spülen wurde der Kolben an eine Vakuumleitung angeschlossen, und der Druck wurde abgesenkt unter Beibehaltung einer Reaktionstemperatur von 150°C. Nach 30 bis 60 min war ein Vakuum von <0,1 mmHg erreicht, und die Reaktionstemperatur stieg auf 230°C. Die Reaktion wurde fortgesetzt, bis die Säurezahl auf weniger als 1 mg KOH/g Probe abgenommen hatte. Die resultierende semikristalline Thermoplast-Zusammensetzung enthielt etwa 53% Gehalt an amorphem Segment und zeigte kautschukartige elastomere Eigenschaften im festen Zustand.

Eine Mischung aus diesem segmentierten Polyester und einem radikalisch polymerisierbaren Acrylat-Harz ("CMD-8803", Interez) wurde hergestellt durch Überführen der nachstehend in Tabelle II angegebenen Bestandteile in ein auf 80°C erwärmtes Glasgefäß:

TABELLE II

| Bestandteil            | *     | (Teile) |
|------------------------|-------|---------|
| Segmentierte Polyester | 49,43 | (80,0)  |
| Urethanacrylat         | 19,85 | (20,0)  |
| CPQ                    | 0,25  | (0,25)  |
| EDMAB                  | 0,50  | (0,05)  |
|                        |       |         |

Die Bestandteile wurden bis zum Schmelzen erwärmt und mit einem Spatel gründlich bis zur Homogenität gemischt. Die resultierende Mischung wurde zu einer Platte gegossen und gekühlt, wobei ein thermoplastisches Elastomere erhalten wurde.

Der lösungsmittelfreie segmentierte Polyester und die Mischung aus segmentiertem Polyester/Acrylat wurden bewertet durch Messen der Viskosität des Abdrucks im warmen Zustand bei 65°C unter Verwendung eines rheometrischen dynamischen Analysegeräts (Rheometrics, Inc.), das bei 20% Maximalspannung und einer Formänderungsgeschwindigkeit von 1 Radianten/s betrieben wurde.

Der Speichermodul des Abdrucks im kalten Zustand wurde bei 30°C mit dem rheometrischen dynamischen Analysegerät, das bei 1,4% Maximalspannung und einer Formänderungsgeschwindigkeit von 10 Radianten/s betrieben wurde, gemessen an Proben, die 1) nicht bestrahlt ("NIR") oder 2) unter "Heiß"bedingungen bestrahlt wurden ("IR Heiß") unter Verwendung einer "VISULEX-2" Dentalhärtungslampe (3M), wobei die Temperatur der Probe etwa 50-55°C betrug.

Die Formbeständigkeit wurde bewertet unter Anwendung einer abgewandelten Version der ADA Test Specification No. 19. Eine jede Zusammensetzung wurde auf 80°C bis zum Schmelzen erwärmt und auf die in dieser Prüfvorschrift vorgeschriebene Schablonenmatrize gegossen. Auf die geschmolzene Zusammensetzung wurde eine durchsichtige starre Platte gelegt und mit einer Klammer an der Schablonenmatrize befestigt. Die geschmolzene Zusammensetzung wurde 5 min lang auf Raumtemperatur abkühlenlassen. Klammer und verfestigte Gießzusammensetzung wurden von der Matrize abgenommen. Die resultierende feste Probe wurde 24 h lang bei 50±5% relativer Luftfeuchtigkeit bei 23±1°C gelagert. Die Formbeständigkeit wurde bestimmt durch Vergleichen der Abstände der Schablonenlinien auf der Probe

und auf der Schablonenmatrize unter Verwendung eines optischen Vergleichsgeräts.

Die Zusammendrückbarkeit wurde bewertet unter Anwendung einer abgewandelten Version der ADA Test Specification No. 19. Eine jede Zusammensetzung wurde auf 80°C bis zum Schmelzen erwärmt und in die in dieser Prüfvorschrift vorgeschriebene Standardzylinderform für die Zusammendrückbarkeit überführt. Die Gußendplatten wurden festgeklammert, und die Form wurde mit Inhalt wurde 5 min lang in einem Wasserbad von 22°C gekühlt. Die resultierende feste Probe wurde aus der Form genommen. Eine jede Probe wurde unter Verwendung einer Meßschraubenklammer 30 s lang axial um 1,0 mm zusammengedrückt. Die Klammer wurde abgenommen, und eine Minute später wurde eine Messung der permanenten Deformation aufgezeichnet. Die prozentuale Änderung der Zylinderhöhe wurde zur Bestimmung der Zusammendrückbarkeit berechnet.

Die Verformung unter Druck wurde bewertet unter Anwendung einer abgewandelten Version der ADA Test Specification No. 19. Gemäß dem obenbeschriebenen Zusammendrückbarkeitstest wurden zylindrische Proben hergestellt. Die Zylinderhöhe wurde gemessen, es wurde eine Masse von 1,125 kg auf den Zylinder gelegt, und 30 s später wurde eine zweite Höhenmessung vorgenommen. Zur Bestimmung der Verformung unter Druck wurde die Änderung der Zylinderhöhe berechnet.

Die Ergebnisse für jede Zusammensetzung sind nachstehend in Tabelle III angegeben:

# TABELLE III

|                |                   | · · ·         |   | 1                 |       |
|----------------|-------------------|---------------|---|-------------------|-------|
| Verformung     | unter Druck       | 9/0           |   | 69'0              | 1,78  |
| Zusammen-      | drückbar-         | keit, %       |   | 96'0              | 0,84  |
| Formbeständig- | ٠                 | ımpfung       | IR Heiß                                     | WN                | 0,12  |
| Formbes        | keit,             | % Schrumpfung | NIR   | 0,25              | 0,23  |
| Modul, 30°C    | MN/m <sup>2</sup> |               | NIR <sup>1)</sup> IR Heiß <sup>2)</sup> NIR | NM <sup>3</sup> ) | æ     |
| Modu           | Σ                 |               | NIR <sup>1)</sup>                           | 5                 | 9     |
| Viskosität     | 2°59              | kΡ            |   | 2,7               | 2,2   |
| Verhältnis     | Polyester/        | Acrylat       |   | 100/0             | 80/20 |
| Ansatz         | Nr.               |               | -   | FF                | 2     |

1) "NIR" = Nicht bestrahlt

2) "IR Heiß" = Heiß bestrahlt

3) "NM" = Nicht gemessen

#### Beispiel 7

In einer Reihe von Ansätzen wurden thermoplastische Abdruckmaterialien aus verschiedenen weichgemachten Elastomeren hergestellt. Die Elastomere wurden gemischt wie in Beispiel 1 beschrieben.

Die Konsistenz wurde bewertet unter Anwendung einer abgewandelten Version der ADA Test Specification No. 19. Eine jede Zusammensetzung wurde in einem Ofen auf 80°C bis zum Schmelzen erwärmt und in die in dieser Prüfvorschrift vorgeschriebene standardmäßige Polyethylen-bedeckte Platte überführt. 30 s nach Herausnehmen der Zusammensetzung aus dem Ofen wurde die Probe mit einer zweiten Polyethylen-Folie, einer Glasplatte mit 75 g und einem 500 g-Gewicht bedeckt. Sieben Minuten später wurden die langen und kurzen Durchmesser der resultierenden dünnen Scheibe gemessen und gemittelt. Da die erhaltenen Werte von Probe zu Probe sehr gut reproduzierbar waren, wurde nur eine oder zwei Proben einer jeden Zusammensetzung bewertet und nicht die in der ursprünglichen Prüfvorschrift angegebenen drei Proben.

Nachstehend in Tabelle IV sind die Bestandteile in jedem Abdruckmaterial und die gemessenen Konsistenzwerte im modifizierten Scheibentest angegeben.

## TABELLE IV

| Ansatz<br>Nr. | EVA-Harz               | ·            | Weichmacher                |                | polymerisierbares<br>Harz | res   | Konsistenz-<br>wert im             |
|---------------|------------------------|--------------|----------------------------|----------------|---------------------------|-------|------------------------------------|
|               | Typ                    | Teile        | Тур                        | Teile          | Typ                       | Teile | modifizier-<br>ten<br>Scheibentest |
| H             | ELVAX 150<br>ELVAX 250 | 0,228<br>0,2 | Baumwollsamenöl<br>Limonen | 0,478<br>0,143 |                           |       | 26,5                               |
| 2             | ELVAX 140<br>ELVAX 150 | 20           | Baumwollsamenöl            | 25             |                           |       | 23                                 |
| 3             | ELVAX 220              | 1            | Erdnußöl                   | ı              |                           |       | 27                                 |
| Ų             | ELVAX 220              | 4            | Erdnußöl                   | 9              |                           |       | 30,5                               |
| 5             | ELVAX 150              | 2            | Erdnußöl                   | 3              |                           |       | 29                                 |
| 9             | ELVAX 150<br>ELVAX 240 | нн           | Erdnußöl                   | 3.             |                           |       | 28                                 |
| 7             | ELVAX 40W<br>ELVAX 210 | m 72         | Erdnußöl                   | 2              | PHOTOMER 4127             | 2     | 26                                 |
| 8             | ELVAX 40W<br>ELVAX 210 | r 2          | Erdnußöl                   | 4              | PHOTOMER 4127             |       | 27                                 |
| 6             | ELVAX 40W<br>ELVAX 210 | mα           | Erdnußöl                   | 3              | PHOTOMER 4127             | 2     | 26,5                               |
| 10            | ELVAX 40W<br>ELVAX 150 | 7,5<br>12,5  | Erdnußöl                   | 5              | PHOTOMER 4127             | 25    | 27,5                               |
| 11            | ELVAX 40W<br>ELVAX 150 | 7,3          | Erdnußöl                   | 13             | PHOTOMER 4127             | 17,5  | 28,5                               |

"ELVAX"-Harze sind im Handel erhältlich von E.I. Du Pont de Nemours & Co. "PHOTOMER"-Harze sind im Handel erhältlich von Henkel Corp. 1.

Zwar wurde die Erfindung anhand bestimmter veranschaulichender Beispiele beschrieben, doch sollte klar sein, daß die Erfindung nicht auf spezielle beispielhafte Ausführungsformen beschränkt ist, die in dieser Patentschrift angeführt wurden, sondern innerhalb des Umfangs der beigefügten Patentansprüche abgewandelt werden kann.

Anmeldungsnummer:

91 905 092.2

#### Patentansprüche

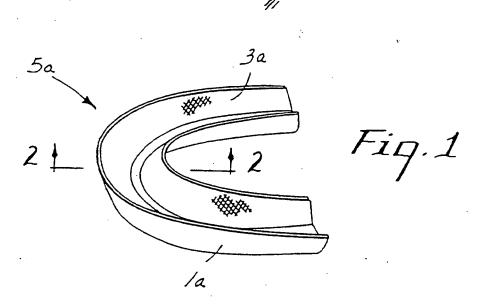
- Verfahren zur Herstellung eines Dentalmodells unter Verwendung eines vorbeschickten Abdrucklöffels (5a), umfassend die Schritte:
  - (a) Erwärmen des thermoplastischen Abdruckmaterials (7) im Löffel bis zum Schmelzen oder Erweichen des Materials, wobei das Material bis 38°C ein Feststoff ist mit:
    - (i) einem Erweichungspunkt, dem das Mundgewebe bequem widerstehen kann, zum Beispiel bei irgendeiner Temperatur zwischen Körpertemperatur und etwa 75°C;
    - (ii) ausreichender Tiefe im Löffel (5a) und Fluidität nach Erweichen, um sich einem Erwachsenen-Zahnbestand und dem Zahnfleischrand genau anzupassen, zum Beispiel mit einem Konsistenzwert im modifizierten Scheibentest, der größer ist als etwa 21; und
    - (iii) ausreichender Biegsamkeit nach der Wiederverfestigung im Mund, um die Entnahme des
      Abdruckmaterials von den Zähnen ohne Reißen
      oder unerwünschte Verformung zu ermöglichen;
      und nachdem ein Gebißabdruck genommen wurde, Verwendung des Löffels;
  - (b) Gießen einer Modellierverbindung in den Abdruck, um ein Dentalmodell zu bilden.
- Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Abdruckmaterial (7) ein Ethylen/Vinylacetat-Copolymer oder einen segmentierten Polyester umfaßt.

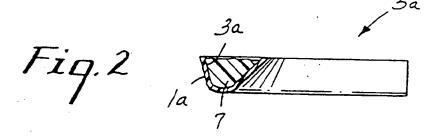
- 3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Abdruckmaterial (7) einen natürlichen oder synthetischen Weichmacher enthält.
- 4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei der Weichmacher Baumwollsamenöl, Erdnußöl, einen Adipinsäureester oder einen Sebacinsäureester umfaßt.
- 5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Löffel (5a) eine durch Wärme erweichbare thermoplastische Umhüllung aufweist, die bei einer Temperatur von weniger als 60°C schmilzt oder erweicht.
- 6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Löffel (5a) eine starre Metall- oder Kunststoffumhüllung (1a) aufweist.
- 7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Löffel (5a) vor dem Erwärmungsschritt in einen Papier- oder Kunststoffbeutel, eine solche Tasche oder Schachtel verpackt wird.
- 8. Vorbeschickter Abdrucklöffel (5a), umfassend ein thermoplastisches Abdruckmaterials (7), das zumindest teilweise
  von einer Umhüllung (1a) umschlossen ist, wobei das thermoplastische Abdruckmaterial (7) ein plastifizierter
  Feststoff ist mit:
  - (i) einem Erweichungspunkt, dem das Mundgewebe bequem widerstehen kann, zum Beispiel bei irgendeiner Temperatur zwischen Körpertemperatur und etwa 75°C;
  - (ii) ausreichender Tiefe in der Umhüllung (la) und Fluidität nach Erweichen, um sich einem Erwachsenen-Zahnbestand und dem Zahnfleischrand genau anzupassen, zum Beispiel mit einem Konsistenzwert im modifizierten Scheibentest, der größer ist als etwa 21; und
  - (iii) ausreichender Festigkeit und Biegsamkeit nach der Wiederverfestigung im Mund, um die Entnahme des

Abdruckmaterials (7) von den Zähnen ohne Reißen oder unerwünschte Verformung zu ermöglichen.

- 9. Vorbeschickter Abdrucklöffel nach Anspruch 8, wobei das Abdruckmaterial (7) ein Ethylen/Vinylacetat-Copolymer oder einen segmentierten Polyester zusammen mit einem natürlichen oder synthetischen Weichmacher umfaßt.
- 10. Vorbeschickter Abdrucklöffel nach Anspruch 9, wobei der Weichmacher Baumwollsamenöl, Erdnußöl, einen Adipinsäureester oder einen Sebacinsäureester umfaßt.
- 11. Vorbeschickter Abdrucklöffel nach Anspruch 8, wobei das Abdruckmaterial (7) einem Konsistenzwert im modifizierten Scheibentest von mehr als 21 aufweist.
- 12. Vorbeschickter Abdrucklöffel nach Anspruch 11, wobei der Konsistenzwert im modifizierten Scheibentest zwischen 21 und 40 beträgt.
- 13. Vorbeschickter Abdrucklöffel nach Anspruch 11, wobei der Konsistenzwert im modifizierten Scheibentest zwischen 23 und 30 beträgt.
- 14. Vorbeschickter Abdrucklöffel nach Anspruch 8, wobei die Umhüllung (la) ein durch Wärme erweichbares Thermoplast umfaßt, das bei einer Temperatur von weniger als 60°C schmilzt oder erweicht.
- 15. Vorbeschickter Abdrucklöffel nach Anspruch 8, wobei die Umhüllung (la) ein im wesentlichen starres Metall oder Kunststoffmaterial umfaßt, das nicht unterhalb 75°C schmilzt.
- 16. Vorbeschickter Abdrucklöffel nach Anspruch 8 in Form eines kompletten Zahnbogens.

- 17. Vorbeschickter Abdrucklöffel nach Anspruch 8 in Form eines Teilzahnbogens.
- 18. Vorbeschickter Abdrucklöffel nach Anspruch 8 in Form eines Doppelbißlöffels.
- 19. Vorbeschickter Abdrucklöffel nach Anspruch 8, wobei der Löffel in einen Papier- oder Kunststoffbeutel, eine solche Tasche oder Schachtel verpackt ist.
- 20. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Abdruckmaterial (7) des weiteren ein radikalisch polymerisierbares Harz umfaßt, enthaltend wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer, Oligomer oder Polymer, das in der Lage ist, eine Additionspolymerisation einzugehen, und vor Schritt (b)
  - (iv) Härten des polymerisierbaren Harzes.
- 21. Verfahren nach Anspruch 20, wobei das Abdruckmaterial (7) des weiteren einen Photoinitiator umfaßt, der in der Lage ist, das polymerisierbare Harz zu härten, und vor Schritt (b)
  - (iv) Härten des polymerisierbaren Harzes unter Verwendung des Photoinitiators.
- 22. Vorbeschickter Abdrucklöffel nach Anspruch 8, wobei das Abdruckmaterial (7) oder die Umhüllung (1a) vernetzt werden kann.
- 23. Vorbeschickter Abdrucklöffel nach Anspruch 22, wobei das Abdruckmaterial (7) oder die Umhüllung (1a) des weiteren einen Photoinitiator umfaßt, der in der Lage ist, das Abdruckmaterial oder die Umhüllung zu härten.





(12) (13)